Zur Kenntniss

der

Ketonphosphorverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Kurt Schneider

aus Arnsberg in Westfalen.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0189

Einleitung.

Acetonphosphorverbindungen sind zuerst von Mulder[1]) erhalten worden. Er erhielt durch Zersetzung des durch Erwärmen von Aceton, Jod und Phosphor erhaltenen Products mit Wasser eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_7PO_3$.

Durch Neutralisation derselben mit kohlensaurem Baryum stellte er daraus ein amorphes Salz her, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich war.

Später wurde von A. Michaelis[2]) die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aceton bei Gegenwart von Chloraluminium eingehend untersucht. Er zeigte, dass auf diese Weise ein Chlorid von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2PCl$ entsteht, aus dem dann durch Einwirkung von Wasser eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{13}PO_4$ erhalten wurde. Das Chlorid ist nach den Untersuchungen von A. Michaelis wahrscheinlich so constituirt, dass nur noch ein Ketonrest darin enthalten ist, während der andere eine molekulare Umlagerung wie im Mesityl-

---

[1]) J.-Bericht f. Chem. 1864. 329.

[2]) Bericht d. d. Ch.-G. 17. 1273. 18 898.

oxyd erfahren hat und durch ein Phosphor- und Sauerstoffatom eine ringförmige Bildung hergestellt ist.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C \text{ — — } O \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3COCH \text{ — } PCl. \end{array}$$

Es erscheint also das Diacetonphosphorchlorür als das Dimethylacetylderivat eines geschlossenen Ringes von folgender Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{ — } O \\ | \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_2 \text{ — } PCl. \end{array}$$

Zur Darstellung des Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$, das den Ausgangspunkt der ganzen Reihe bildet, wendet man im allgemeinen folgendes Verfahren und folgende Mengenverhältnisse der Substanzen an.

In einem genügend grossen Kolben bringt man 500 gr Phosphortrichlorid mit dem $2^1/_2$fachen Volumen Aceton zusammen und setzt unter fortwährendem Abkühlen portionsweise 80 gr sublimirtes Chloraluminium hinzu.

Nachdem alles Chloraluminium eingetragen ist und die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, erwärmt man auf dem Wasserbade bis kaum noch Salzsäure entweicht. Die Flüssigkeit, welche jetzt eine honiggelbe dicke Consistenz angenommen hat, wird wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt, wodurch der Rückstand fest und pulverig wird. Dann destillirt man den Petroläther ab und schüttelt den Rückstand wieder mit Petroläther aus. Es scheiden sich hierdurch beträchtliche Mengen einer schwarzen theerartigen Masse ab, die zur Darstellung der Diacetonphosphinsäure vortheilhaft benutzt werden können. Die Petrolätherlösung giesst man von

diesen theerartigen Massen ab und unterwirft nach Entfernung des Petroläthers den verbleibenden Rückstand der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume. Man erhält dabei das Diacetonphosphorchlorür als eine unter einem Druck von 100 mm bei 154° Celsius übergehende fast farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen theilweise zu farblosen Krystallen erstarrt, welche durch Abpressen mittels Fliesspapier rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt der triklinen (vielleicht auch monoklinen) Krystalle liegt bei 35—36°. Sie rauchen an der Luft und zersetzen sich mit Wasser unter Salzsäurebildung zu der dazu gehörigen Säure der Diacetonphosphinsäure $C_6H_{13}PO_4$.

Durch Einwirkung von Brom auf die Petroläther-lösung der Verbindung entsteht das Diacetonphosphorobromid $C_6H_{10}O_2PClBr_2$ als farblose Krystallmasse, welche an der Luft raucht und bei 142° schmilzt.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht ganz entsprechend das Diacetonphosphortrichlorid

$$C_6H_{10}O_2PCl_3$$

als farblose Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt. Die Diacetonphosphinsäure

$$(CH_3)_2CH - CH\begin{cases} PO(OH) \\ COCH_3 \end{cases} + H_2O$$

entstand leicht durch Zersetzung des Diacetonphosphorchlorür mit Wasser.

$$C_6H_{10}O_2PCl + 2H_2O = HCl + C_6H_{13}PO_4.$$

Die Säure krystallisirt mit einem Molekül Wasser, welches bei 100—114° entweicht. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether schwerer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 63°. Man erhält dieselbe in bedeutenden Mengen durch die Zersetzung der als Nebenproduct bei der Darstellung des Diacetonphosphorchlorür gewonnenen theerartigen Massen mit Wasser.

Man entfärbt die dadurch entstandene trübe gelbbraune wässerige Lösung mit Thierkohle, dampft ein und gewinnt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser die reine Säure.

Beim Erhitzen im Röhrchen tritt der unangenehme Geruch eines Phosphin auf.

Man kann mit Leichtigkeit viele wohl characterisirte Salze herstellen und ersieht daraus, dass die Diacetonphosphinsäure zweibasisch ist.

Es wurde das Kalium, Baryum, Calcium, Silber und Bleisalz hergestellt. Es sind dieses theilweise neutrale, theilweise saure Salze mit mehr oder weniger Krystallwasser. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Diacetonphosphinsäure erhält man nach der Methode von V. Meyer das Oxim, welches folgender Formel entspricht:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH\begin{cases} PO(OH)_2 \\ C(NOH)CH_3. \end{cases}$$

Man versetzt zu diesem Zwecke eine wässerige Lösung von einem Molekül Säure und einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge Soda ($^1/_2$ Molekül Na_2CO_3). Nach sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler dampft man zur Trockne und erhält aus dem Rückstand durch Ausziehen mit heissem Alkohol das Oxim, welches man aus Wasser umkrystallisirt.

Es sind farblose, in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht lösliche Krystalle. In Alkohol und Aether sind sie schwerer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 169 - 170°. Man erhält ein Ammoniaksalz durch Fällen der alkoholischen Lösung des Salzes mit alkoholischem Ammoniak. Es gelang nicht ein Dioxim zu erhalten, was auch der oben angeführten Constitutionsformel entspricht.

Durch Behandlung der Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure wurde neben Phosphorsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_9PO_5$ erhalten, deren Baryum und Silbersalz analysirt wurde. Die freie Säure aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, stellt eine farblose krystallinische Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Da A. Michaelis festgestellt hatte, dass die Säure dreibasisch ist, so nahm er an, dass neben dem Phosphorsäurerest noch ein Karboxyl vorhanden sei, und in Folge dessen die Säure jedenfalls so constituirt sei.

$$C_3H_6\begin{cases}COOH\\PO(OH)_2.\end{cases}$$

Die angegebenen Eigenschaften und Umsetzungen machen die schon oben angegebene Constitution des Diacetonphosphorchlorür sehr wahrscheinlich. Sie erklärt die Aufnahmefähigkeit von einem Molekül Brom, indem die Bindung von Kohlenstoff zu Phosphor gelöst wird und ein Atom Brom zum Kohlenstoff und das andere zum Phosphor tritt; da der Phosphor jetzt nur durch Sauerstoff mit Kohlenstoff verbunden ist, so erklärt sich die leichte Spaltbarkeit dieser Verbindung. Ebenso erklärt sich die leichte Zersetzbarkeit des Diacetonphosphortrichlorid durch Wasser.

Die Bildung der Diacetonphosphinsäure erfolgt in der Weise, dass ein Atom Wasserstoff zum Kohlenstoff $[(CH_3)_2C]$ und ein Atom Sauerstoff und zwei Hydroxyle zu dem Phosphor treten.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C - - O \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ CH_3COCH - PCl \end{array} + 2H_2O$$

$$= \begin{array}{l} (CH_3)_2CH \\ \quad\;\; | \\ CH_3COCH - PO \end{array} \begin{array}{l} \\ OH \\ OH \end{array} + HCl.$$

Ebenso führt die Bildung des Monoxim zu der oben angeführten Constitution hin. Der Oxydationsvorgang der Diacetonphosphinsäure erfolgt nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{l} CH(CH_3)_2 \\ | \\ CHPO(OH)_2 \\ | \; COCH_3 \end{array} + 7O = \begin{array}{l} CH\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} \\ CH - PO(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} + 2H_2O + CO_2$$

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} \\ | \\ CHPO(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} \\ | \\ CH_2PO(OH)_2 \end{array} + CO_2.$$

Später untersuchte A. Michaelis auch die Einwirkung einiger Chlorphosphine wie

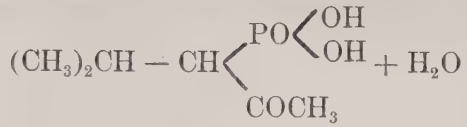
$$C_6H_5PCl_2 \text{ und } C_7H_7PCl_2$$

auf Aceton.

Er erhielt dabei eine Diacetonphenylphosphinsäure von folgender Constitution:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \end{cases} \\ COCH_3 \end{cases} + H_2O$$

welche sich also von der Diacetonphosphinsäure



dadurch ableitet, dass eine Hydroxylgruppe durch den Phenylrest ersetzt ist.

Die Säure bildet lange schmale Blättchen, die manchmal wie Nadeln aussehen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol, schwer in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 86°. Bei 100° getrocknet verliert sie ihr Molekül Krystallwasser. Die Säure wird dargestellt, indem man in ein Gemisch von 20 gr Phosphenylchlorid und 30 gr reinem Aceton allmälig unter Abkühlen 35 gr Phosphorpentoxyd einträgt, so dass ein dicker Brei entsteht. Durch Hinzufügen von Wasser in reichlicher Menge und Kochen der Lösung erhält man ein Filtrat aus dem die Säure auskrystallisirt. Zurück bleibt ein dunkles dickflüssiges Oel, aus dem ebenfalls noch Säure zu gewinnen war.

Es führt also die Einwirkung von Phosphortrichlorid oder von Chlorphosphinen auf Aceton unter Zusatz eines Condensationsmittels zu bemerkenswerthen und wohl characterisirten Verbindungen. Es schien nicht uninteressant andere Ketone in dieser Richtung zu untersuchen. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Professor A. Michaelis die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetophenon, Benzophenon, Desoxybenzoïn, sowie auf Methyläthylketon untersucht, sowie auch mehrere weitere Derivate der oben beschriebenen Diacetonphosphinsäure und Diacetonphenylphosphinsäure dargestellt.

Die von mir erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand der nachfolgende Abhandlung.

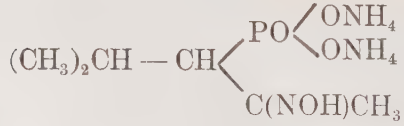
Experimenteller Theil.

Salze des Oxims der Diacetonphosphinsäure.

Zur Herstellung des Oxims der Diacetonphosphinsäure stellte ich zuerst die genannte Säure selbst, wie schon in der Einleitung angegeben, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Aceton und Phosphortrichlorid und Zersetzen des entstandenen Products mit Wasser her.

Das Oxim erhielt ich dann aus der Säure genau nach der Vorschrift, die A. Michaelis angegeben hat und die auch schon in der Einleitung erwähnt ist. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes des erhaltenen Productes, der bei 169—170° lag, stellte ich fest, dass das von A. Michaelis beschriebene Oxim vorlag.

Neutrales Ammoniumsalz des Oxim.



A. Michaelis erhielt ein Ammoniumsalz durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Oxim mit alkoholischem Ammoniak. Da dasselbe noch nicht

näher untersucht war, so stellte ich es nochmals auf dieselbe Weise her und analysirte es.

Es ergab sich, dass das neutrale Salz vorlag.

Analyse.

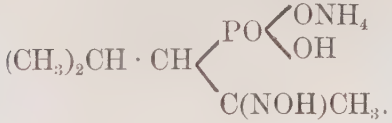
Stickstoffbestimmung:

0,1225 gr Substanz gaben bei 16° C. und 760 mm Barometerstand 19,25 cc. Stickstoff gleich 0,0224455 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_{20}PN_3O_4$	
18,34 % Stickstoff	18,32 % Stickstoff.

Das Salz ist ein mikrokrystallinisches weisses Pulver, welches leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Beim Aufkochen derselben zersetzt sie sich indem Ammoniak entweicht und das saure Salz zurückbleibt.

Saures Ammoniumsalz des Oxim.



Dieses Salz bildet sich immer, wenn eine ammoniakalische Lösung des Oxim verdunstet wird.

Das Oxim löst sich in Ammoniak unter gelinder Erwärmung.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1909 gr Substanz gaben bei 16° C. und 753 mm Barometerstand 21,75 cc. Stickstoff gleich 0,02512125 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_{17}PN_2O_4$	
13,21 % Stickstoff	13,15 % Stickstoff.

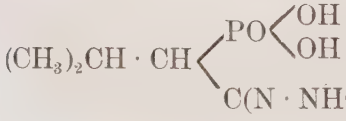
Das saure Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in langen prismatischen Krystallnadeln, die schwer in Alkohol löslich sind.

Ein Baryum und ein Calciumsalz des Oxims der Diacetonphosphinsäure erhielt ich durch Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium zu einer wässerigen Lösung des sauren Ammoniumsalzes.

Es sind mikrokrystallinische Salze, die im Wasser schwer und auch in Alkohol nicht leicht löslich sind.

Ein von mir durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Oxims mit salpetersaurem Silber erhaltenes Silbersalz war scheinbar amorph. Dasselbe, welches von gelbweisser Farbe war, zersetzte sich unter Schwärzung sehr bald.

Phenylhydrazon der Diacetonphosphinsäure.



Das Phenylhydrazon erhielt ich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf die Säure unter Zusatz von essigsaurem Natrium.

Ich wandte berechnete Mengen der Substanzen an und zwar liess ich in wässeriger Lösung ein Molekül Diacetonphosphinsäure, ein Molekül salzsaures Phenylhydrazin und die äquivalente Menge essigsaures Natrium auf einander einwirken. Aus 9,9 gr Säure und 7,22 gr salzsauren Phenylhydrazins

und 6,6 gr essigsauren Natriums bekam ich etwa 9 gr Hydrazon.

Man löst am vortheilhaftesten die Substanzen in kaltem Wasser und steigert die Temperatur auf dem Wasserbade ganz langsam in einer Zeit von $1^1/_2$ Stunden auf 90°. Es scheidet sich dann das krystallinische gelbe Hydrazon nadelförmig ab.

Man kann durch Eindunsten und längeres Stehenlassen des Filtrats noch eine weitere Menge Hydrazon gewinnen. Es scheidet sich hierbei in Form von Krystalldrusen ab.

Analysen.

Stickstoffbestimmung:

0,152 gr Substanz gaben bei 15° C. und 761 mm Barometerstand 13,5 cc. Stickstoff gleich 0,01583415 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{19}PN_2O_3$	
10,37 % N.	10,41 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

I.

0,3800 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7410 gr Kohlensäure und 0,2606 gr Wasser gleich 0,2020 gr Kohlenstoff und 0,0289 gr Wasserstoff.

II.

0,4100 gr ergaben 0,7989 gr Kohlensäure und 0,2628 gr Wasser gleich 0,2179 gr Kohlenstoff und 0,0292 gr Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{12}H_{19}N_2O_3$		
	I	II
C 53,33 %	53,15 %	53,14 %.
	I	II
H 7,03 %	7,605 %	7,12 %.

Das Hydrazon bildet gelbe Nadeln, die bei 173 bis 174° schmelzen und schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

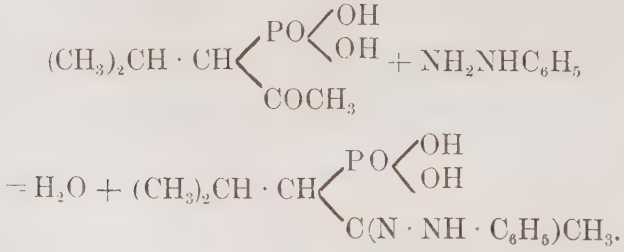
In Aether ist es schwer, in Petroläther nicht löslich.

In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Eine solche Lösung lässt beim Verdunsten eine harzige Masse zurück.

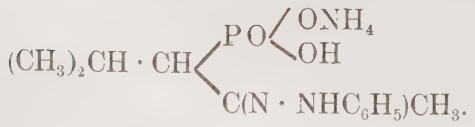
Das Hydrazon löst sich in concentrirter Salzsäure auf. Nach längerem Kochen dieser Lösung spaltet sich aber salzsaures Phenylhydrazin ab, das sich auf Zusatz von Wasser wieder auflöst.

Erhitzt man das Hydrazon trocken im Röhrchen über den Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Zischen, indem sich weisse Nebel bilden. Es bleibt Kohle zurück, und es tritt der characteristische Geruch eines Phosphin auf. Das Hydrazon ist eine starke zweibasische Säure.

Die Bildung desselben lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



Saures Ammoniumsalz des Hydrazon.



Durch Auflösen des Hydrazon in wässerigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung erhielt ich eine harzige pulverige gelbe Masse, deren Analyse ergab, dass es das saure Ammoniumsalz war.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,0968 gr Substanz gaben bei 16° C. und 756 mm Barometerstand 12 cc. Stickstoff gleich 0,0139164 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{22}PN_3O_3$	
14,63 % Stickstoff	14,47 % Stickstoff.

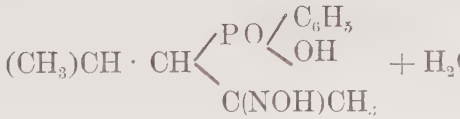
Das Salz ist scheinbar amorph. Es ist schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, ferner schwer in kaltem und sehr leicht in heissem Alkohol löslich.

Das Baryum und Calciumsalz des Hydrazon bilden sich durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes. Es sind pulverige Salze, die ich nicht krystallirt zu erhalten vermochte.

Das Silbersalz des Hydrazon entsteht durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Hydrazon mit salpetersaurem Silber, ist aber sehr leicht veränderlich.

Eine alkoholische Lösung des Hydrazon gab keine Fällung mit alkoholischem Ammoniak, wie dieses beim Oxim der Diacetonphosphinsäure eintrat.

Oxim der Diacetonphenylphosphinsäure.



Die in der Einleitung erwähnte Diacetonphenylphosphinsäure

$$(CH_3)_2CH \cdot CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \end{cases} \\ COCH_3 \end{cases} + H_2O.$$

wurde mir von meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor A. Michaelis zur Verfügung gestellt. Ich stellte fest, dass die mir übergebene Säure, den angegebenen Schmelzpunkt, nämlich bei 86°, hatte.

Das Oxim erhielt ich genau nach der Vorschrift, die in der Einleitung bei Herstellung des Oxim der Diacetonphosphinsäure angegeben ist und zwar wandte ich 2,58 gr Säure, 0,695 gr salzsaures Hydroxylamin und 0,53 gr Na_2CO_3 an.

Analysen.

Bestimmung des Krystallwassers.

0.3575 gr Substanz etwa 12 Stunden im Trockenofen einer Wärme von 90—105° C. ausgesetzt, verloren an Gewicht 0,024 gr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{20}P \cdot NO_4$	
$H_2O = 6{,}59\ \%$	$H_2O = 6{,}71\ \%$.

Stickstoffbestimmung.

0.206 gr Substanz gaben bei 18° C. und 761 mm Barometerstand 9 cc. Stickstoff gleich 0,0104094 gr N.

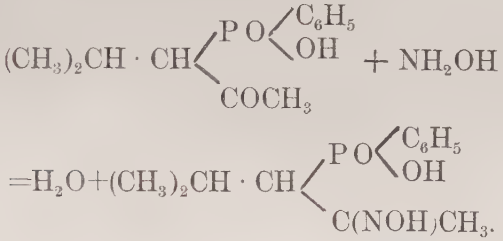
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{20}PNO_4$	
5,12 % Stickstoff	5,05 % Stickstoff.

Das Oxim hat eine weisse Farbe und ist mikrokrystallinisch. Es krystallisirt, wie die Analysen ergaben, mit einem Molekül Wasser und ist leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich. Ferner auch leicht in kaltem, noch leichter in heissem Alkohol löslich.

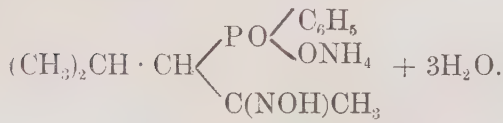
Beim Erhitzen in der Capillare zersetzt es sich bei 250° C. etwa anfangend.

Im Röhrchen für sich erhitzt, tritt bald Zersetzung ein, indem unter Ausstossung weisser Nebel der characteristische Geruch eines Phosphin auftritt.

Die Oximbildung lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen.



Ammoniumsalz des Oxim.



Durch vorsichtige Verdunstung einer wässerigen ammoniakalischen Lösung des Oxim auf dem Wasserbade erhielt ich dieses Salz in langen schönen prismatischen Krystallen. Man muss sehr vorsichtig arbeiten, weil sonst leicht Ammoniak und Wasser entweicht.

Analysen.

Stickstoffbestimmung.

0,167 gr Substanz gaben bei 16° C. und 760 mm Barometerstand 11,75 cc. N gleich 0,0137005 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{27} \cdot PN_2O_6$	
8,58 % Stickstoff	8,20 % Stickstoff.

Wie schon oben bemerkt, zersetzt sich das Salz sehr leicht. In Folge dessen ist eine Wasserbestimmung durch Trocknen nicht möglich, so führte ich deshalb eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aus.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,502 gr Substanz gaben 0,8070 gr Kohlensäure und 0,4032 gr Wasser gleich 0,2201 gr Kohlenstoff und 0,4314 gr Wasserstoff.

Berechnet:
für $C_{12}H_{27}PN_2O_6$.

Kohlenstoff	Wasserstoff
44,17 %	8,28 %.

Gefunden:

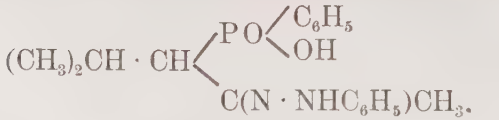
Kohlenstoff	Wasserstoff
43,84 %	8,59 %.

Das Ammoniumsalz krystallisirt wie schon gesagt in langen prismatischen Krystallen, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Wie die Analysen ergaben, enthält es drei Moleküle Wasser.

Das Ammoniumsalz des Oxim in Wasser gelöst, gab mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weisse mikrokrystallinische Niederschläge.

Das Silbersalz zersetzte sich bald wieder.

Hydrazon der Diacetonphenylphosphinsäure.



Auf ganz dieselbe Art und Weise, die ich vorhin bei der Darstellung des Hydrazon der Diacetonphosphinsäure angegeben habe, stellte ich auch dieses Hydrazon her. Ich liess 2,58 gr Säure, 1,45 gr

salzsaures Phenylhydrazin und 1,36 gr essigsaures Natrium auf einander einwirken.

Es scheidet sich das Hydrazon zum Theil schon vor der Siedehitze und zum Theil während der Siedehitze als dickes Oel aus, welches nach dem Erkalten zu einer gelben mikrokrystallinischen Masse erstarrte. Das Hydrazon enthält kein Krystallwasser.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1825 gr ergaben bei 18° C. und 761 mm Barometerstand 13,5 cc. Stickstoff gleich 0,0156141 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{23}PN_2O_2$	
8,48 % Stickstoff	8,55 % Stickstoff.

Das Hydrazon ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine harzige Masse. Der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°.

Im Röhrchen erhitzt, schmilzt es erst und zersetzt sich dann unter Ausstossung weisser Nebel mit dem characteristischen Geruch eines Phosphin.

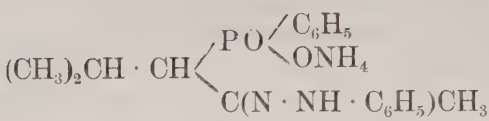
In concentrirter Salzsäure ist es ohne Zersetzung bei Anwendung gelinder Wärme löslich.

Den chemischen Vorgang kann man sich folgendermassen veranschaulichen:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \end{cases} \\ COCH_3 \end{cases} + NH_2NHC_6H_5$$

$$= H_2O + (CH_3)_2CH \cdot CH\begin{cases} PO\begin{cases} C_6H_5 \\ OH \end{cases} \\ C(N \cdot NHC_6H_5)CH_3. \end{cases}$$

Ammoniumsalz des Hydrazon.



Durch Auflösen des Hydrazon in wässerigem Ammoniak erhält man dieses Salz in harzig, pulvriger Form.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,191 gr. Substanz gaben bei 20° C. und 759 mm Barometerstand 20 cc. Stickstoff gleich 0,022852 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{26}PN_3O_2$	
12,10 % Stickstoff	11,96 % Stickstoff.

Das amorphe Salz ist leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich.

Es ist ziemlich beständig. In Wasser aufgelöst und eingedunstet, erhielt ich immer ein harzig, pulvriges Salz wieder.

Auch andere Salze des Hydrazon sahen amorph, harzig aus. Es gelang mir auch hier nicht besser aussehende Salze durch Umkrystallisiren zu bekommen.

Durch Fällung der wässerigen Ammoniumsalzlösung mit Chlorbaryum und Chlorcalcium stellte ich ein Baryum- und Calciumsalz her.

Das Silbersalz zersetzt sich auch hier.

Ein Versuch ein Dioxim zu erhalten, gelang mir nicht. Ich erhielt wahrscheinlich ein Monoxim und das Natrium- und Hydroxylaminsalz desselben. Dieses Verhalten entspricht vollkommen der von A. Michaelis angenommenen Constitutionsformel der Säure.

Es ist nur ein Ketonrest vorhanden, während der andere eine molekulare Umlagerung erfahren hat.

Einwirkung von Phosphortrichlorid

auf

Acetophenon bei Gegenwart von Chloraluminium.

Das Acetophenon oder Phenylmethylketon $C_6H_5COCH_3$ ist ein im Handel leicht zugängliches Präparat.

Es war zu erwarten, dass das Acetophenon bei Einwirkung von Phosphortrichlorid in Gegenwart von Chloraluminium sich ähnlich verhalten würde, wie das Aceton, dass sich also ein Chlorid bilden würde.

Wie in der Einleitung schon angegeben, bildet das Aceton ein Diacetonphosphorchlorür, das folgendermassen constituirt ist:

$$(CH_3)_2C{-}{-}O$$
$$|$$
$$CH_3COCH - PCl.$$

Dem entsprechend würde die Constitution des zu erwartenden Chlorides des Acetophenon folgende sein:

$$C_6H_5 \diagdown$$
$$CH_3 \diagup C{-}{-}O$$
$$|$$
$$C_6H_5COCH - PCl.$$

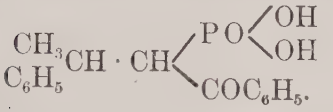
Zu einer Michung von 20 gr Acetophenon und 12 gr Phosphortrichlorid die sich in einem geräumigen Kolben befand, setzte ich nach und nach in kleinen

Portionen 5 gr frisch sublimirtes Chloraluminium. Nach jedesmaligem Zusatz des letzteren brachte ich den Kolben an den Rückflusskühler und kühlte ihn durch Aufgiessen von kaltem Wasser ab.

Nachdem alles Chloraluminium hinzugesetzt und die Salzsäureentwicklung in der Kälte aufgehört hatte, erwärmte ich die Mischung noch etwa zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis sie eine dicke Consistenz angenommen hatte und sich auch in der Wärme keine Salzsäure mehr entwickelte. Die so entstandene schmierige Masse von grünlich schwärzlicher Farbe schüttelte ich wiederholt mit wasserfreiem Petroläther aus unter wiederholtem Durcharbeiten der Masse mit einem Glasstabe. Die schwach gelblich gefärbte ätherische Lösung goss ich von dem spröde gewordenen Rückstand ab und entfernte den Petroläther durch Destillation aus dem Wasserbade. Es hinterblieb dann nur wenig einer hoch siedenden Flüssigkeit, aus welcher sich durch Destillation auch im luftverdünnten Raume nur wenig unangegriffenes Acetophenon aber nicht das gewünschte Chlorid isoliren liess. Es trat stets, nachdem das Acetophenon übergegangen, Zersetzung des ganz unbedeutenden Rückstandes ein, indem sich Kohle ausschied und der Geruch nach einem Phosphin auftrat.

Auch bei mehrfach wiederholten Versuchen gelang es niemals ein anderes Resultat zu erhalten und zwar auch dann nicht, wenn ich zur Mässigung der Reaction das Acetophenon mit Petroläther verdünnte. Ebenso konnte ich beim Einleiten von trockner Salzsäure in eine Mischung von 10 gr Acetophenon und 6 gr Phosphortrichlorid, wobei zur Vermeidung von Erwärmung mit Eis gekühlt wurde, ein in Petroläther lösliches Chlorid nicht erhalten.

Diacetophenonphosphinsäure.



Alle schwarzgrünen mehr oder weniger spröden Rückstände, die ich durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetophenon bei Gegenwart von Chloraluminium erhalten halte, zersetzte ich mit Wasser. Es tritt hierbei eine starke Erwärmung ein, die man durch Abkühlen mildern muss.

Um diesen schwarzgrünen Rückstand, der das gesuchte in Petroläther nicht lösliche Chlorid enthielt, zu gewinnen, löst man am besten 10 gr Acetophenon und 6 gr Phosphortrichlorid in 20 gr Petroläther, setzt allmählich 3 gr Chloraluminium hinzu und verfährt weiter wie oben angegeben.

Nach der Zersetzung mit Wasser fügte ich eine genügende Menge Natronlauge hinzu und erhielt so eine trübe stark schäumende gelbliche Lösung, die ich vom ungelösten Rückstand abfiltrirte.

Das immer noch trübe gelbe Filtrat entfärbte und klärte ich durch längeres Kochen mit viel Thierkohle und Filterschnitzeln. Die jetzt klare farblose Lösung versetzte ich vorsichtig unter Abkühlung mit nicht zu viel Salzsäure. Man muss abkühlen, da sonst durch die entstehende bedeutende Neutralisationswärme die ausgeschiedene Säure sich zu harzig gelbe Massen zusammenballt. Es fiel eine erhebliche Menge eines weissen mikrokrystallinischen Niederschlages aus, den ich auf einem Filter sammelte und mit viel Wasser, um das Chlornatrium zu beseitigen, auswusch.

Nach dem Trocknen des Niederschlages löste ich denselben in absolutem Alkohol, filtrirte vom ungelösten Rückstand ab und dampfte ein. Ich erhielt jedoch so ein Product von harziger Consistenz und gelber Farbe. Um dasselbe zu reinigen, löste ich unter Anwendung von gelinder Wärme in wässerigem Ammoniak und fällte unter Abkühlung die Säure mittels eines geringen Ueberschusses von Salzsäure aus.

Nach dem Auswaschen und Trocknen erwies sich das Präparat als die reine Diacetophenonphosphinsäure.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

I. 0,2025 gr Substanz gaben 0,4664 gr Kohlensäure und 0,0787 gr Wasser gleich 0,1272 gr Kohlenstoff und 0,00877 gr Wasserstoff.

II. 0,1717 gr Substanz gaben 0,3912 gr Kohlensäure und 0,0711 gr Wasser gleich 0,1067 gr Kohlenstoff und 0,0079 gr Wasserstoff.

III. 0,42 gr Substanz gaben 0,9639 gr Kohlensäure und 0,2165 gr Wasser gleich 0,2628 gr Kohlenstoff und 0,02405 gr Wasserstoff.

IV. 0,2235 gr Substanz gaben 0,5173 gr Kohlensäure und 0,1152 gr Wasser gleich 0,1411 gr Kohlenstoff und 0,0128 gr Wasserstoff.

Berechnet:

für $C_{16}H_{17}PO_4$

C 63,15 %

H 5,59 %.

	Gefunden:			
	I	II	III	IV
C	62,814 %	62,14 %	62,57 %	63,13 %
H	4,31 %	4,6 %	5,72 %	5,72 %.

Die Phosphorbestimmungen führte ich in der Weise aus, dass ich die Substanz in einem ausgezogenen Glasrohre im Sauerstoffstrom mit Kalk glühte. Nach dem Erkalten löste ich alles in verdünnter Salpetersäure in einem genügend grossen Becherglase auf und fällte mit molybdänsaurem Ammon. Nach 12stündigem Stehen bei einer Temperatur von 30—40° filtrirte ich ab, löste den ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak und fällte mit Magnesiumgemisch.

Phosphorbestimmung:

I. 0,5885 gr Substanz gaben 0,2185 gr $Mg_2P_2O_7$, 0,06102 gr Phosphor.

II. 0,437 gr Substanz gaben 0,159 gr $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,044405 gr Phosphor.

Berechnet: $C_{16}H_{17}PO_4$	Gefunden:	
	I	II
P 10,19 %	10,37 %	10,16 %.

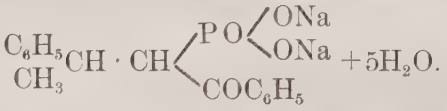
Die Diacetophenonphosphinsäure $C_{16}H_{17}PO_4$ bildet ein mikrokrystallinisches Pulver von weisser Farbe, dessen Schmelzpunkt bei 135° C. liegt. In Petroläther und Benzol ist die Säure schwer, in Wasser etwas mehr, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Eine alkoholische oder ätherische Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen eine harzige Masse.

Im Röhrchen erhitzt schmilzt sie erst und zersetzt sich darauf unter Ausstossung des unangenehmen Geruches eines Phosphin.

Die Diacetophenonphosphinsänre ist zweibasisch. Die Salze sind theilweise amorph theilweise krystallinisch.

Ein Ammoniumsalz von gummiartiger Consistenz erhielt ich durch Auflösung der Säure in wässerigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung. Dasselbe ist sehr leicht in Wasser löslich.

Natriumsalz der Diacetophenonphosphinsäure.



Verdünnte, frisch bereitete wässerige Natronlauge versetzte ich erst in der Kälte, dann in der Wärme mit überschüssiger Säure und dampfte die von der Säure abgegossene klare Lösung ein. Den Rückstand löste ich in absolutem Alkohol, filtrirte von dem unlöslichen Theil ab und verdampfte den Alkohol. Den jetzt verbleibenden Rückstand löste ich in Wasser und liess nach dem Eindunsten vorsichtig auskrystallisiren.

Analysen.

Krystallwasserbestimmungen:

0,604 gr Substanz verloren 24 Stunden zwischen 80 und 100° im Trockenofen erhitzt 0,126 gr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}PO_4Na_2 + 5H_2O$	
H_{20} 20,54 %	20,86 %.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs:

0,720 gr Substanz gaben 1,1509 gr Kohlensäure und 0,3846 gr Wasser gleich 0,3139 gr Kohlenstoff und 0,0427 gr Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}PO_4Na_2 + 5H_2O$	
C 43,83 %	43,59 %
H 5,707 %	5,93 %.

Natriumbestimmung:

Das Natrium bestimmte ich nach einer Vorschrift wie sie zur Bestimmung dieses Metalls bei Gegenwart von Phosphorsäure angewandt wird, indem ich die abgewogene Menge des Salzes mit Chlorammonium in Lösung brachte und diese mit essigsaurem Blei und frischgefälltem Bleikarbonat versetzte. Nach 12stündigem Stehen dieser Mischung bei einer Wärme von 30—40° filtrirte ich ab und fällte das Blei mittels Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Verjagen desselben durch Eindampfen versetzte ich die schon eingedunstete Lösung mit Salzsäure und bestimmte das Natrium als Chlorid.

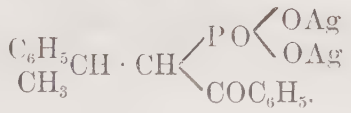
I. 0,354 gr Substanz gaben 0,0895 gr Chlornatrium oder 0,0353 gr Natrium.

II. 0,804 gr Substanz gaben 0,21 gr Chlornatrium gleich 0,0826 gr Natrium.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{16}H_{15}PO_4Na_2 + 5H_2O$		
	I	II
Na 10,502 %	9,97 %	10,27 %.

Das Natriumsalz krystallisirt in langen Prismen mit 5 Molekülen Wasser. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Silbersalz der Diacetophenonphosphinsäure.



Man erhält dasselbe durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber.

Analyse.

Silberbestimmung.

Ich glühte die Substanz im Tiegel, nahm mit Salpetersäure auf und fällte mit Salzsäure.

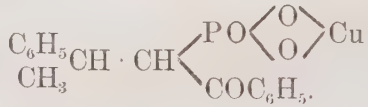
I. 0,234 gr Substanz gaben 0,128 gr. Chlorsilber gleich 0,097 gr Silber.

II. 0,512 gr Substanz gaben 0,2823 gr Chlorsilber gleich 0,2125 gr Silber.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{16}H_{15}PO_4Ag_2$		
	I	II
Ag 41,67 %	41,02 %	41,503 %.

Das Salz ist amorph und von gelblich weisser Farbe. Es ist wenig in Wasser und Alkohol löslich und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren leicht.

Kupfersalz der Diacetophenonphosphinsäure.



Ich erhielt dieses Salz durch Fällung einer wässerigen Natriumsalzlösung mit schwefelsaurem Kupfer als Niederschlag.

Analyse.

Kupferbestimmung:

Ich löste die bestimmte Menge des Salzes in concentrirter Salzsäure, wobei das Kupfer als Salz in Lösung geht, während die organische Säure ausgeschieden wird. Aus der Kupfersalzlösung konnte ich dann das Kupfer leicht als Oxyd durch Kochen mit Kalilauge fällen. Die Bestimmungen fielen

anfangs ungenau aus, weil etwas Säure in Lösung geblieben war, welche die vollständige Fällung hinderte.

0,904 gr Substanz gaben an Kupferoxyd 0,192 gr gleich 0,1531 gr Kupfer.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}PO_4$ Cu	
Cu 17,26 %	16,93 %.

Das Salz hat eine grünbläuliche Farbe und ist mikrokrystallinisch. Es krystallisirt wasserfrei und ist schwer in Wasser und Alkohol löslich. Mit Ammoniak entsteht eine blaue Lösung.

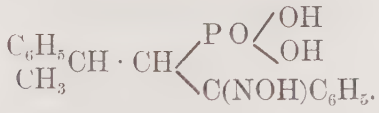
Mit concentrirter Salzsäure zersetzt es sich unter Ausscheidung der Säure.

Dieselbe Zersetzung tritt beim Erwärmen des Salzes mit verdünnter wässeriger Salzsäure ein.

Ein Baryum- und Calciumsalz erhielt ich als mikrokrystallinische weisse Niederschläge durch Zersetzung einer Natriumsalzlösung der Säure mit Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Es sind in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Salze.

Oxim der Diacetophenonphosphinsäure.



Das Oxim stellte ich nach der Methode von V. Meyer, die ich schon in der Einleitung und auch im experimentellen Theil angegeben habe, unter Anwendung von 9,12 gr Säure, 2,08 gr salzsaurem Hydroxylamin und 1,59 gr Na_2CO_3 dar.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,202 gr Substanz gaben bei 20° C. und 759 mm Barometerstand 7,5 cc. Stickstoff gleich 0,0085695 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{18}PNO_4$	
4,38 %	4,24 %.

Das Oxim bildet eine weisse krystallinische Masse, die in kaltem Wasser nicht besonders, in heissem aber leicht löslich ist. Leicht ist es auch in kaltem Alkohol löslich.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es nicht und zersetzt sich bei etwa 200° C.

Im Röhrchen für sich erhitzt, zersetzt es sich unter Auftreten des Phosphingeruches und Ausscheidung von Kohle.

Das Oxim bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}CH \cdot CH\begin{matrix} PO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ COC_6H_5 \end{matrix} + NH_2OH = H_2O$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}CH \cdot CH\begin{matrix} PO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ C(NOH)C_6H_5. \end{matrix}$$

Ammoniumsalz des Oxim.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}CH \cdot CH\begin{matrix} PO\begin{matrix} OH \\ NH_4 \end{matrix} \\ C(NOH)C_6H_5. \end{matrix}$$

Durch Auflösen des Oxim in wässerigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung erhielt ich dieses Salz, dessen Analyse ergab, dass das saure Salz vorlag.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,199 gr Substanz gaben bei 16° C. und 759 mm Barometerstand 14,75 cc. Stickstoff gleich 0,0171749 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{21}PN_2O_4$	
N 8,33 %	8,63 %.

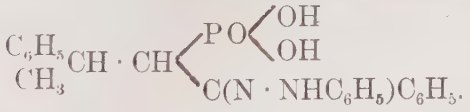
Das Salz ist mikrokrystallinisch und von weisser Farbe. Es ist leicht in Wasser löslich.

Auf analoge Weise, wie beim Oxim und Hydrazon der Diacetonphosphinsäure erhielt ich mikrokrystallinische in Wasser und Alkohol schwer lösliche weisse Baryum- und Calcium-Salze, die kein Krystallwasser hatten. Beim Silbersalz trat auch hier sofort Zersetzung ein.

Eine alkoholische Oximlösung gab mit alkoholischem Ammoniak keinen Niederschlag.

Es gelang mir nicht nach schon vorher angeführten Methoden ein Dioxim zu erhalten. Ich erhielt wahrscheinlich auch hier ein Monoxim und das Natrium und Hydroxylaminsalz desselben.

Hydrazon der Diacetophenonphosphinsäure.



Das Princip der Darstellung des Hydrazon war dasselbe, wie ich es bei Darstellung des Hydrazon der Diacetonphosphinsäure angegeben.

Ich machte zwei Versuche, den einen in wässeriger und den anderen in alkoholischer Lösung.

Der Versuch mit alkoholischer Lösung gab das beste Resultat. Ich kochte die alkoholische Lösung

zwei Stunden lang am Rückflusskühler und dampfte sie dann bis zu etwa einem Drittel ein und goss die heisse klare Lösung in kaltes Wasser.

Das mikrokrystallinisch ausgeschiedene Hydrazon wusch ich aus und trocknete es. Ich hatte bei jedem Versuch 6,08 gr Säure, 2,89 gr salzsaures Phenylhydrazin und 2,75 gr essigsaures Natrium angewandt.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1575 gr Substanz gaben bei 20° C. und 759 mm Barometerstand 9 cc. Stickstoff gleich 0,0108547 gr N.

Berechnet:	Gefunden;
für $C_{22}H_{23}PN_2O_3$	
N 7,107 %	6,89 %.

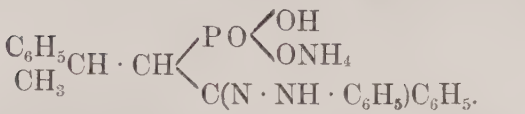
Das Hydrazon ist krystallinisch und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. In der Kappillare erhitzt, fängt es bei 160° an zu sinteren und ist bei 165° C. geschmolzen. Im Röhrchen direct erhitzt, schmilzt es erst und zersetzt sich dann unter Ausstossung weisser Nebel und unter Auftreten eines Phosphingeruchs.

Mit concentrirter Salzsäure im Reagenzglase erhitzt, löst es sich nur langsam, indem es harzig wird. Den chemischen Process kann man sich folgendermassen veranschaulichen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}CH \cdot CH\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} PO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ COC_6H_5 \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = H_2O$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_6 \end{matrix}CH \cdot CH\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} PO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ C(N \cdot NH \cdot C_6H_5)C_6H_5. \end{matrix}$$

Ammoniumsalz des Hydrazon.



Das Salz erhält man immer, wenn man eine wässerige Ammoniumsalzlösung eindunstet.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,320 gr Substanz gaben bei 16° C. und 756 mm Barometerstand 29 cc. Stickstoff gleich 0,0336313 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{26}PN_3O_3$	
N 10,21 %	10,50 %.

Das Salz bildet eine harzig, pulverige Masse von gelber Farbe und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Die nach schon häufig erwähnter Methode dargestellten Baryum- und Calciumsalze waren scheinbar krystallinisch.

Das Silbersalz zersetzte sich leicht.

Einwirkung von Salpetersäure

auf die

Diacetophenonphosphinsäure.

Die Diacetophenonphosphinsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Ausstossung rother Dämpfe klar auf. Giesst man diese vorsichtig etwas eingedampfte Lösung in Wasser, so scheiden sich hellgelbe harzige Massen ab, aus denen es mir nicht gelang, etwas zu isoliren.

Die Masse ist in Alkohol löslich. Nach dem Verdampfen desselben hinterbleibt eine harzige wenig zur Untersuchung einladende Substanz. Es tritt hier scheinbar eine vollkommene Zersetzung der Säure ein.

β-Phenyl-α-oxynormalpropyl-phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} CH \cdot CHOHPO \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix}$$

Eine weitere Menge Diacetophenonphosphinsäure kochte ich 40 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler. Es spaltet sich glatt Benzoesäure ab, die auskrystallisirte und die ich durch Bestimmung des Schmelzpunktes von 121° C. als solche erkannte. Ich verjagte alle Benzoe-

säure durch wiederholtes Abdampfen mit den Wasserdämpfen und erhielt als Rückstand eine krystallinische pulverige gelbe Masse, die sehr hygroskopisch war und deren Analyse Zahlen ergab, die zu der Formel $C_9H_{13}PO_4$ führte.

Analysen.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,1200 gr Substanz gaben 0,2662 gr Kohlensäure und 0,0729 gr Wasser gleich 0,0605 gr Kohlenstoff und 0,0081 gr Wasserstoff.

II. 0,412 gr Substanz gaben 0,7663 gr Kohlensäure und 0,2462 gr Wasser gleich 0,209 gr Kohlenstoff und 0,027355 gr Wasserstoff.

Berechnet: für $C_9H_{13}PO_4$	Gefunden:	
	I	II
C 50,00 %	50,41 %	49,53 %.
H 6,018 %	6,75 %	6,505 %.

Dass ich etwas zu viel Wasser gefunden habe, ist dadurch erklärlich, dass die Säure sehr hygroskopisch ist.

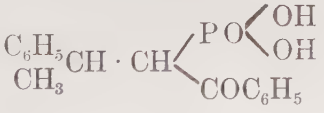
Phosphorbestimmung:

0,622 gr Substanz gaben 0,3279 gr $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,916 gr Phosphor.

Berechnet: für $C_9H_{13}PO_4$	Gefunden:
P 14,35 %	14,72 %.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Im Cappillarröhrchen erhitzt, tritt bei 190° anfangend Zersetzung ein.

Der chemische Vorgang lässt sich so auffassen, dass sich bei der Oxydation von Diacetophenonphosphinsäure



die C_6H_5CO Gruppe unter Hinzutritt von Hydroxyl bezüglich H_2O und O als Benzoesäure C_6H_5COOH abspaltet und eine Hydroxylgruppe in die phosphorhaltige Säure eintritt. Auf diese Weise musste eine β-Phenyl-α-oxynormalpropylphosphinsäure wie oben angegebene Formel entstehen.

Durch Auflösen der Säure in wässerigem Ammoniak erhielt man ein harzig pulveriges Ammoniumsalz, das leicht in Wasser löslich ist.

Silbersalz der β-Phenyl-α-oxynormalpropylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} CH \cdot CHOHPO \begin{matrix} OAg \\ OAg. \end{matrix}$$

Das Silbersalz fällt als amorphes Pulver beim Umsetzen der wässerigen Ammoniumsalz-Lösung mit salpetersaurem Silber aus.

Analyse.

Silberbestimmung:

Die Substanz wurde im Tiegel geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und das Ag als AgCl gefällt.

0,304 gr Substanz gaben 0,2009 gr Chlorsilber gleich 0,1512 gr Silber.

Berechnet;	Gefunden:
für $C_9H_{11}PO_4Ag_2$	
Ag 50,23 %	49,73 %.

Ein Baryum- und Calciumsalz, welche ich durch Umsetzung aus dem Ammoniumsalz wie gewöhnlich erhielt, haben kein Krystallwasser, sind mikrokrystallinisch und von weisser Farbe. In Wasser sind sie schwer löslich.

Constitution

der

aus dem Acetophenon hergestellten Verbindungen.

Die empirische Zusammensetzung der Diacetophenonphosphinsäure ist laut Analyse

$$C_{16}H_{17}PO_4.$$

Wie schon im experimentellen Theil erwähnt, ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetophenon sich zuerst ein Chlorid bildet. Wie ferner aus dem experimentellen Theil hervorgeht, ist es mir aber nicht gelungen, dasselbe zu isoliren, obwohl einige Beobachtungen auf das Vorhandensein desselben schliessen liessen.

Man kann ja annehmen, dass das Chlorid mit dem Aluminiumchlorid eine Doppelverbindung eingegangen ist in Folge dessen das Chlorid mittels Petroläther nicht in Lösung zu erhalten war. Durch Zersetzung dieser Doppelverbindung bildete sich dann die freie Säure.

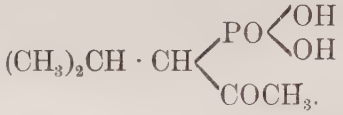
Durch Bildung des Monoxim und Monohydrazon der Diacetophenonphosphinsäure ist als sicher anzunehmen, dass in der Säure nur noch ein Ketonrest vorhanden ist, während der andere eine molekulare Umlagerung erfahren hat.

Auch das glatte Abspalten von Benzoesäure C_6H_5COOH und Zurückbleiben der Phenyl-α-oxy-normalpropylphosphinsäure beweist, dass nur ein Ketonrest vorhanden ist.

Durch die Analyse von Salzen habe ich ferner nachgewiesen, dass die Diacetophenonphosphinsäure zweibasisch ist.

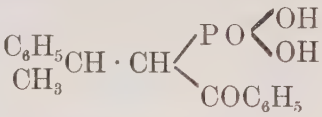
Auf Grund dieser Beobachtungen glaube ich nicht fehl zu gehen, wenn ich die Constitution der Diacetophenonphosphinsäure entsprechend der der Diacetonphosphinsäure annehme.

Für diese Säure hat A. Michaelis die Constitutionsformel

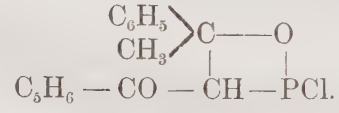


nachgewiesen.

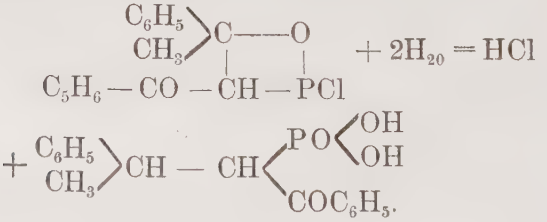
Dementsprechend würde die Constitution der Diacetophenonphosphinsäure sein:



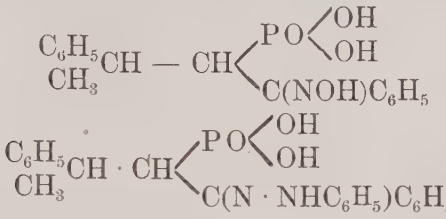
und die Constitutionsformel des nicht isolirten Chlorides



Die Bildung der Säure aus dem Chloride erfolgt dann nach der Gleichung:



Die Constitution des Oxims und Hydrazons wird in Folge dessen durch die Formeln



ausgedrückt.

Die Bildung einer β-Phenyl-α-oxynormalpropyl-phosphinsäure:

ist dann, wie schon oben angeführt, leicht verständlich.

Einwirkung von Phosphortrichlorid

auf

Benzophenon und Desoxybenzoïn bei Gegenwart von Chloraluminium.

Nach den bemerkenswerthen Resultaten, die ich durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetophenon bei Gegenwart von Chloraluminium erhalten hatte, schien es von Interesse die entsprechende Reaction unter Anwendung anderer aromatischer Ketone zu studiren. Ich wählte als solche das Benzophenon und Desoxybenzoïn. Ersteres, das grosse bei 48° C. schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_5COC_6H_5$ bildet, ist ein leicht käuflich zu erhaltendes Product.

Ich stellte mit dem Benzophenon ähnliche Versuche wie mit dem Acetophenon an, und zwar liess ich das Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium sowohl in Petroläther lösung als auch direct auf das Benzophenon einwirken.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie beim Aceton und Acetophenon angegeben ausgeführt. Es fand jedoch nicht die geringste Reaction statt, indem ich das Benzophenon fast quantitativ wieder bekam. Eine genau dem Verhalten des Aceto-

phenon entsprechende Reaction war ja auch hier wegen der zwei Phenylreste nicht möglich, wohl aber hätte ein Chlorphosphin $C_6H_5CO-C_6H_4CPA_2$ erhalten werden können. Dies Verhalten des Benzophenon erinnert an das des Benzosäureaethylesters, der, wie das Benzophenon die Gruppe C_6H_5CO enthaltend, nach den Versuchen von Kunze kein Chlorphosphin liefert. Ich wandte mich nun zu Versuchen mit dem Benzylphenylketon oder dem Desoxybenzon $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, welches in grossen bei 55° schmelzenden Tafeln von hellgelber Farbe krystallisirt.

Ich stellte dasselbe nach einer Vorschrift von Zinin[1]) aus dem käuflichen Benzoïn

$$C_6H_5CHOHCOC_6H_5$$

her. Zu diesem Zweck versetzte ich eine kochend heisse Lösung von einem Theil Benzoïn in 4 Theilen 75 % Alkohol mit einem Theil mit Salzsäure gesättigten 85 % Alkohol und fügte nach und nach ein halbes Theil fein vertheiltes Zink zur siedenden Lösung. Nachdem die Reaktion sich gemässigt hatte, setzte ich noch ein halbes Theil des mit Salzsäure gesättigten Alkohol zu. Dann kochte ich die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein und goss sie vom ungelösten Zink ab. Durch Vermischen mit Wasser fiel ein ölartiger Körper aus, der bald krystallinisch erstarrte und der sich seinem Schmelzpunkte nach als reines Desoxybenzoïn ergab.

Dieses Desoxybenzoïn behandelte ich ganz in derselben Weise, wie ich beim Benzophenon angegeben habe mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium.

---

[1]) Annal. 119, 180.

Es trat auch hier nicht die geringste Reaction ein. Ich erhielt vielmehr das Desoxybenzoïn fast quantitativ zurück, obgleich hier ebenfalls die Bildung eines Chlorphosphin zu erwarten gewesen wäre.

Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass auch das Methyläthylketon merkwürdiger Weise keine dem Diacetonphosphorchlorür entsprechende Verbindung ergab.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes - Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.